



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06266110 A**(43) Date of publication of application: **22 . 09 . 94**

(51) Int. Cl. **G03F 7/039**
G03F 7/004
G03F 7/023
G03F 7/029
H01L 21/027

(21) Application number: **05077419**(22) Date of filing: **12 . 03 . 93**(71) Applicant: **NIPPON TELEGR & TELEPH
CORP <NTT>**

(72) Inventor: **TANAKA HARUYORI**
KAWAI YOSHIO
NAKAMURA JIRO
MATSUDA KOREHITO

(54) POSITIVE RESIST MATERIAL**(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide a positive resist material for exposure with high energy beams having sensitivity and resolution higher than those attained by the conventional technique and excellent in applicability to a process.

CONSTITUTION: This positive resist material sensitive to high energy beams and developable with an aq. alkali soln. contains a base resin (A), a dissolution inhibitor (B) having two or more tert. butyl groups in one

molecule, an onium salt (C) represented by a formula (R) nAM (where R is an arom. group or a substd. arom. group, (n) is 2 or 3, plural R's may be different from each other, A is sulfonium or iodonium and M is p-toluenesulfonate or trifluoromethane-sulfonate) and a nitrogen-contg. compd. (D) such as fatty acid amide, an aminobenzene deriv. or a nitrogen-contg. heterocyclic compd. This resist material is hardly affected by nitrogen-contg. compds. in the air and can neglect the problem of time delay.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

特開平6-266110

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/039	5 0 1		
	7/004	5 0 1		
	7/023	5 1 1		
	7/029			

7352-4M H 0 1 L 21/ 30 3 0 1 R
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-77419

(22)出願日 平成5年(1993)3月12日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 田中 啓順

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 河合 義夫

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 中村 二郎

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト材料

(57)【要約】

【目的】 従来技術を上回る、高感度、高解像性、プロセス適用性に優れた高エネルギー線露光用ポジ型レジスト材料を提供する。

【構成】 ベース樹脂(A)、1分子中に2個以上のt-ブチル基を含む溶解阻害剤(B)、一般式(化1)：

(R) n AM (式中Rは同じでも異なってもよく芳香族基あるいは置換芳香族基を示し、Aはスルホニウムあるいはヨードニウムを示す。Mはp-トルエンスルホネート基あるいはトリフルオロメタンスルホネート基を示す。nは2あるいは3を示す)で表されるオニウム塩

(C)、及び窒素含有化合物(D)を含有するアルカリ水溶液で現像可能な高エネルギー線感応ポジ型レジスト材料。(D)の例には、脂肪酸アミド、アミノベンゼン誘導体、及び含窒素複素環式化合物がある。

【効果】 大気中の窒素含有化合物の影響を受け難くタイムディレーの問題を無視できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベース樹脂（A）、1分子中に2個以上のt-ブチル基を含む溶解阻害剤（B）、及び下記一般式（化1）：

【化1】 (R) nAM

（式中Rは同じでも異なってもよく芳香族基あるいは置換芳香族基を示し、Aはスルホニウムあるいはヨードニウムを示す。Mはp-トルエンスルホネート基あるいはトリフルオロメタンスルホネート基を示す。nは2あるいは3を示す）で表されるオニウム塩（C）の3成分を含む、アルカリ水溶液で現像可能な高エネルギー線感応ポジ型レジストが、更に窒素含有化合物（D）を含有することを特徴とするポジ型レジスト材料。

【請求項2】 該ベース樹脂（A）が、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の一部がt-ブトキシカルボニルオキシ基で置換された樹脂である請求項1に記載のポジ型レジスト材料。

【請求項3】 該ベース樹脂（A）が、ポリヒドロキシスチレンである請求項1に記載のポジ型レジスト材料。

【請求項4】 該ベース樹脂（A）が、ノボラック樹脂である請求項1に記載のポジ型レジスト材料。

【請求項5】 該窒素含有化合物（D）が、ピロリドン、N-メチルピロリドン、オルトアミノ安息香酸、メタアミノ安息香酸、及びパラアミノ安息香酸の中から選択された窒素含有化合物の1種以上である請求項1～4のいずれかに記載のポジ型レジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、遠紫外線、電子線やX線等の高エネルギー線に対して高い感度を有し、アルカリ水溶液で現像することによりパターンを形成できる、微細加工技術に適したポジ型レジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているが、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近付きつつある。g線（436nm）若しくはi線（365nm）を光源とする光露光では、おおよそ0.5μmのパターンルールが限界とされており、これを用いて製作したLSIの集積度は、16MビットのDRAM相当までとなる。しかし、LSIの試作は既にこの段階にまできており、更なる微細化技術の開発が急務となっている。このような背景により、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが有望視されている。遠紫外線リソグラフィは、0.3～0.4μmの加工も可能であり、光吸収の小さいレジストを用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有するパタンの形成が可能である。また、一括にパターンを転写することができるために、電子線リソグラフィよりもスループットの点で有利である。近年、遠紫外線の光源として高

輝度なKrFエキシマレーザを利用する段になり、量産技術として用いられるには、光吸収が小さく、そして高感度なレジスト材料が要望されている。近年開発された、酸を触媒として化学増幅（chemical amplification）を行うレジスト材料〔例えば、リユー（Liu）ら、ジャーナル オブ バキューム サイエンス アンド テクノロジー（J. Vac. Sci. Technol.）、第B6巻、第379頁（1988）〕は、従来の高感度レジストと同等以上の感度を有し、しかも解像性が高く、ドライエッチング耐性も高い、優れた特徴を有する。そのため、遠紫外線リソグラフィには特に有望なレジスト材料である。ネガ型レジストとしてはシプリー（Shipley）社が、ノボラック樹脂とメラミン化合物と酸発生剤からなる3成分化学増幅レジスト（商品名 SAL601ER7）を既に商品化している。しかし、化学増幅系のポジ型レジストはいまだ商品化されたものはない。LSIの製造工程上、配線やゲート形成などはネガ型レジストで対応できるが、コンタクトホール形成は、ネガ型レジストを用いたのではカブリやすいために微細な加工はむずかしく、ポジ型レジストがはるかに適している。

【0003】そのため、高性能なポジ型レジストが強く要望されている。従来、イトー（Itô）らは、ポリヒドロキシスチレンのOH基をt-ブトキシカルボニル基（t-Boc基）で保護したPBOCSTという樹脂に、オニウム塩を加えてポジ型の化学増幅レジストを開発している。しかし、用いているオニウム塩は金属成分としてアンチモンを含む〔参考文献：ポリマース イン エレクトロニクス、ACS シンポジウム シリーズ（Polymers in Electronics, ACS symposium Series）、第242回（アメリカ化学会、ワシントン DC、1984）、第11頁〕。基板への汚染を避けるために、一般的には、レジスト材料中の金属成分は嫌われる。そのためにPBOCSTレジストはプロセス上好ましいものではない。上野らはポリ（p-スチレンオキシテトラヒドロピラニル）を主成分とし、酸発生剤を加えた遠紫外線ポジ型レジストを発表している（参考：第36回応用物理学会関連連合講演会、1989年、1p-k-7）。しかし、本発明者らの検討によれば、この材料系は遠紫外線、電子線やX線に対してはポジネガ反転しやすかった。以上のような、OH基を保護基で保護した樹脂と酸発生剤からなる2成分系ポジ型レジストでは、現像液に溶解するようになるためには、多くの保護基を分解する必要がある。その際に、膜厚変化や膜内の応力あるいは気泡の発生等を起こす可能性が高い。化学増幅ポジ型レジストとしては、機能をより分化させた3成分系、すなわち、アルカリ可溶性樹脂、溶解阻害剤、酸発生剤からなる材料系の方が、酸が分解すべき溶解阻害剤の量が少量でよいと、上述のような膜厚変化や気泡発生等をより少なくすることが可能であり、精密な微細加工にはより有用と推定される。

【0004】3成分ポジ型レジストとしては、ヘキスト社がノボラック樹脂に溶解阻害剤としてアセタール化合物を添加し、更に酸発生剤を添加したレジスト材料-RAY/PF-をX線リソグラフィ用に開発されている。この化学増幅過程で加水分解を行う系では、加水分解反応に水を必要とするので、レジスト材料中に水分を含んでいることが必要となる。一般に、レジスト材料の塗布溶媒には酢酸エトキシエチルのような、水と混合しない有機溶媒を用いることが多く、レジストの樹脂自身も水と相溶しにくい材料が多い。このような材料系に水を所定量混合させることは容易ではなく、また、混合させることができるにしても、制御すべき成分が増えることになるので、系がより複雑になり好ましいものではない。一方、tBoc基の分解反応は、tBoc基と触媒である酸の2成分で反応が進み、第3成分としての水を必要としないため、反応が単純であり、化学増幅に利用するには好都合である。tBoc化した化合物の多くが、ノボラック樹脂の溶解性を阻害する効果を有し、tBoc基が溶解阻害能を発現させるのに有用であることは知られている。シュレゲル (Schlegel) らはノボラック樹脂と、ビスフェノールAをtBoc化した溶解阻害剤と、ピロガロールメタンスルホン酸エステルからなる3成分ポジ型レジストを発表している (1990年春季、第37回応用物理学会関連連合講演会 28p-ZE-4)。シュウォーム (Schwalm) らは、溶解阻害剤と酸発生剤を組合せた材料として、ビス (p-tertブトキシカルボニルオキシフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートを開発している [ポリマー フォア マイクロエレクトロニクス (Polymer for Microelectronics) (東京、1989)、セッションA38]。これをノボラック樹脂と混合して遠紫外線用ポジ型レジストとしている。しかし、この材料系は金属を含む点及びノボラック樹脂の光吸収が大きいので実用上好ましいものではない。

【0005】また、従来の化学増幅系ポジ型レジストは、遠紫外線、電子線やX線でパタン形成を行うと、パタンがオーバーハング状になりやすい欠点を有していた。これは、レジスト表面の溶解性が低下するためと考えられる [参考; K. G. チオン (K. G. Chiong) ら、ジャーナル オブ バキューム サイエンス アンドテクノロジー、第B7巻、(6)、第1771頁 (1989)、S. A. マクドナルド (S. A. Macdonald) ら、プロシーディング オブ エスピーアイイー (SPIE)]。オーバーハング形状は、パタン寸法制御をむずかしくし、ドライエッチングを用いた基板加工に際しても、寸法制御性を損ねる。また、パタン下部が細まるのでパタンの倒壊を招きやすい。また、化学増幅系レジストは露光から、PEBまでの放置時間が長くなると、レジスト特性が変化する問題があり、これを実用に供する場合の大きなネックになっている。この問題はタイム

ディレーと呼ばれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、ノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレンをベース樹脂とした、遠紫外線、電子線及びX線に感度を有する化学増幅系ポジ型レジストは、従来数多く発表されているが、いずれのものも問題点を含んでおり、いまだ実用上に供することがむずかしいのが現状である。本発明の目的は、従来技術を上回る、高感度、高解像性、プロセス適用性に優れた高エネルギー線露光用ポジ型レジスト材料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明はポジ型レジスト材料に関する発明であって、ベース樹脂 (A)、1分子中に2個以上のt-ブチル基を含む溶解阻害剤 (B)、及び下記一般式 (化1) :

【化1】 (R) nAM

(式中Rは同じでも異なってもよく芳香族基あるいは置換芳香族基を示し、Aはスルホニウムあるいはヨードニウムを示す。Mはp-トルエンスルホネート基あるいはトリフルオロメタンスルホネート基を示す。nは2あるいは3を示す) で表されるオニウム塩 (C) の3成分を含む、アルカリ水溶液で現像可能な高エネルギー線感応ポジ型レジストが、更に窒素含有化合物 (D) を含有することを特徴とする。

【0008】化学増幅系ポジ型レジストにおいて、現在大きな問題はパタンがオーバーハング状になりやすいこととタイムディレーの問題である。パタンがオーバーハング状になるのは表面に形成される難溶化層の形成されやすいためであり、その大きな原因の1つは空気中の窒素含有化合物がレジスト表面から拡散しレジスト膜厚方向に窒素含有化合物の分布が形成されるためである。窒素含有化合物が存在すると露光により発生した酸を失活させるため、表面でより溶解阻害剤の分解が起こり難くなる。このため、表面に難溶化層が形成される。また、タイムディレーの問題の原因も空気中の窒素含有化合物が大きく関与していると推定される。露光により発生したレジスト表面の酸は空気中の窒素含有化合物と反応して失活する。PEBまでの放置時間が長ければそれだけ失活する酸の量が増加するため、より感度が低下することになる。これがタイムディレーの問題になる。

【0009】本発明において化学増幅系ポジ型レジストに窒素含有化合物を添加するとパタンがオーバーハング状になりやすいこととタイムディレーの2つ問題が一挙に解決できることを発見した。レジスト中に既に窒素含有化合物が存在するため、空気中の窒素含有化合物がレジスト膜中に拡散してもレジストの膜厚方向にその分布を形成できなくなると推定される。このため、レジスト表面だけに難溶化層が形成されることがなくなる。

【0010】窒素含有化合物として各種アミン化合物、

アミド化合物を検討した結果、沸点が150℃以上の化合物が有効であった。これはレジストを塗布した後の100℃のプリベークにおいて、沸点が150℃未満の化合物は蒸発するため、レジスト膜中にほとんど存在しなくなり、その効果が認められないためと推定される。

【0011】使用可能な窒素含有化合物としては以下の化合物が挙げられる。アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、p-トルイジン、o-トルイジン、m-トルイジン、2, 4-トルチジン、キノリン、イソキノリン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、イミダゾール、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、2-キノリンカルボン酸、2-アミノ-4-ニトロフェノール、2-(p-クロロフェニル)-4, 6-トリクロロメチル-s-トリアジンなどのトリアジン化合物。

【0012】窒素含有化合物を添加する大きな欠点はレジスト感度が低下することであるが、p-トルエンスルホネート系あるいはトリフルオロメタンスルホネート系オニウム塩を使用する、1分子中の2個以上のt-ブチル基を含む溶解阻害剤を使用する、及び窒素含有化合物の添加量を4重量%以下に抑えることにより、感度低下を少なくすることができる。レジストの高感度化が重要な場合、窒素含有化合物の添加量は1重量%以下が好ましい。

【0013】オニウム塩としては下記式(化2)、(化3)で表される化合物：

【化2】 $(C_6H_5)_3I^+O_3SCF_3^-$ 、

【化3】 $(C_6H_5)_3S^+O_3SCF_3^-$ 、

が知られている。しかし、式(化2)はエチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、1-メトキシ-2-プロパノール等のレジストの塗布に好適な溶媒に対して溶解性が低いため、レジスト中に適量を混合することができない。式(化3)の溶解性は比較的良好だが、これを用いて3成分レジストを作製すると、溶解阻害剤の種類によらず、1~4 $\mu C/cm^2$ の露光量で膜減りするものの、露光部が完全に溶解する前にネガ反転してしまい、ポジ型にはならなかった。このようなネガ反転に関しては、シュレゲルらも公表しており(参考文献；前述)、トリフルオロメタンスルホネート系のオニウム塩はt B o c系溶解阻害剤を含む3成分ポジ型レジストには有用できないことが、これまでの常識であった。

【0014】従来、化学増幅レジスト用酸発生剤で最も実用性のあるオニウム塩は、芳香族スルホニウム塩であるとされている(参考；筈川ら、第37回応用物理学会関連連合講演会、1990年、28p-PD-2)。しかし、上述したように、トリフルオロメタンスルホン酸

のスルホニウム塩は、t B o c化合物を溶解阻害剤とする3成分系ポジ型レジストの酸発生剤としては実用性に供さない。本発明者らは、有機のオニウム塩で、レジスト塗布溶媒への溶解性が高く、ポリヒドロキシスチレン系樹脂とt B o c溶解阻害剤と酸発生剤の3成分からなるポジ型レジスト材料に用いた場合に良好なポジ型特性を示す酸発生剤を鋭意検討した。

【0015】その結果、以下のオニウム塩を使用することが出来る。ビス(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル(p-メトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、フェニル(p-フルオロフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、フェニル(p-メトキシフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル(p-フルオロフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル(p-ヒドロキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、フェニル(p-チオフェノキシフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、及び上記化合物のトリフルオロメタンスルホネート基の部分がp-トルエンスルホネート基に代った化合物。

【0016】本発明のレジストにおけるオニウム塩の含量は0.5~15wt%が好適である。0.5%未満でもポジ型のレジスト特性を示すが感度が低い。酸発生剤の含量が増加すると、レジスト感度は高感度化する傾向を示し、コントラスト(γ)は向上した。15%よりも多くてもポジ型のレジスト特性を示すが、含量の増加による更なる高感度化が期待できないこと、オニウム塩は高価な試薬であること、レジスト内の低分子成分の増加はレジスト膜の機械的強度を低下させること、等によりオニウム塩の含量は15%以下が好適である。

【0017】オニウム塩を用いた、本発明によるところのレジスト材料は、溶解阻害剤として、1分子中に2個以上のt-ブチル基を含むことを必須とする。溶解阻害剤の含量は、7~40wt%がよい。7%未満では溶解阻害効果が小さく、40%より多くては、レジストの機械的強度や耐熱性が低下する。従来、発表されているポジ型レジスト用溶解阻害剤としてのt B o c化合物は、ビスフェノールAのOH基をt B o c化した材料がほとんど唯一であった。しかし、本発明者らは、鋭意検討した結果、フロログルシンやテトラヒドロキシベンゾフェノン、フェノールフタレイン、クレゾールフタレイン、チモールフタレイン等をt B o c化したものでも溶解阻害剤として有用であることを見出した。また、カルボン酸のt-ブチルエステル化合物も有効な溶解阻害剤となることを見出した。

【0018】ベース樹脂としてアルカリ可溶性のノボラック樹脂あるいはポリヒドロキシスチレンを使用できるが、ノボラック樹脂を用いた場合、K r Fレーザ光で

の吸収が大きい問題があり、K_rF用レジストには吸収の小さいポリヒドロキシスチレンを使用の方が好ましい。しかし、ポリヒドロキシスチレンは、溶解阻害剤を添加したときの溶解阻害効果が小さい場合がある。これはポリヒドロキシスチレンの溶解性が高いためであり、溶解性を制御するため、水酸基の一部をtBoc基で置換したところ1桁以上の溶解阻害効果が得られた。このため、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の一部をtBoc基で置換したベース樹脂も使用できる。tBocの置換率は10から50モル%が好ましい。50モル%より高くなるとアルカリ水溶液への溶解性が低下するため、一般に使用されている現像液では感度が極度に低下する、また10モル%未満では溶解阻害効果が小さい。

【0019】ポリヒドロキシスチレンの重量平均分子量は形成されたレジストパタンの耐熱性の観点から一万以上であることが好ましいが、ラジカル重合で得られるものは分散度が大きい、アルカリ水溶液に溶解しにくい分子量の大きいものを含み、これはパタン形成後の裾ひきの原因となる。このため、分子量は大きく、分散度はできる限り小さい方が、高精度のパタン形成に有利である。本発明ではリビング重合により得られるポリヒドロキシスチレン（分子量1.4万、分散度1.1）を使用したところ、0.2μmライン&スペースのパタンが裾ひきなく精度良く形成できた。しかも、耐熱性については、150℃で10分間ベークしてもパタン変形は認められなかった。ラジカル重合で得られた分子量1.2万のものは、分散度が3.0であり、0.2μmライン&スペースのパタンでパタン裾ひきがみられた。しかし、微細パタン形成が可能であることに変わりはない。窒素含有化合物を添加しない場合0.5μmライン&スペースのパタンでもパタン裾ひきがみられたので、窒素含有化合物の添加は解像性の向上にも有効であった。理*

ポリヒドロキシスチレンの水酸基の一部がtBoc化

された樹脂（合成例1）

2, 2-ビス〔p-（t-ブトキシカルボニルオキシ）

フェニル〕プロパン

ビス（p-tertブチルフェニル）ヨードニウム

トリフルオロメタンスルホネート

N-メチルピロリドン

ジグライム（溶媒）

80.6重量部

14重量部

5重量部

0.4重量部

400重量部

からなるレジスト溶液をシリコン基板に2000rpmでスピン塗布し、ホットプレート上に於て85℃で1分間プリベークした。膜厚は0.7μmであった。加速電圧30kVの電子線で描画したのち、85℃で3分間PEBを行った。2.4%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）の水溶液で1分間現像を行い、水で30秒間リンスした。ポジ型の特性を示し、D₀感度は8μC/cm²であった。電子線に代えて、遠紫外線であるK_rFエキシマレーザ光（波長248nm）で評価した場合のD₀感度は30mJ/cm²であった。PEBを85℃

* 由についてはまだ明らかでないが、上記レジスト組成において感度及び解像性の観点から最も優れていた窒素含有化合物はピロリドン、N-メチルピロリドン、各種アミノ安息香酸であった。

【0020】本発明のレジストを用いたパタン形成は以下のようにして行うことができる。本レジストの溶液を基板にスピン塗布し、プリベークを行う。高エネルギー線を照射する。この際、酸発生剤が分解して酸を生成する。PEBを行うことにより、酸を触媒としてtBoc基が分解し、溶解阻害効果が消失する。アルカリ水溶液で現像し、水でリンスすることによりポジ型パタンを得る。なお、OH基のtBoc化はペプチド合成では良く用いられる官能基の保護方法であり、ピリジン溶液中で二炭酸ジ-tertブチルと反応させることにより簡単に行うことができる。

【0021】以下に本発明で使用する原料の合成例を示すが、これらに限定されない。合成例1 ポリヒドロキシスチレンのtBoc化ポリヒドロキシスチレン5gをピリジン40mlに溶解させ、45℃でかくはんしながら二炭酸ジ-tertブチルを1g（約20mol%）添加する。添加と同時にガスが発生するが、N₂気流中で一時間反応させる。濃塩酸20gを含む水1リットルに反応液を滴下し、白色の沈殿を得る。ろ過したのち、アセトン50mlに沈殿を溶解させ、水1リットルに滴下した。沈殿をろ過したのち、40℃以下で真空乾燥した。H-NMRにおける8ppmのOH基のピークを用いてtBocの導入率を求めた結果、19.6%であった。

【0022】

【実施例】本発明を以下の実施例で説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0023】実施例1

で5分間行った場合は、電子線感度は6.5μC/cm²であった。K_rFエキシマレーザ露光では、0.3μmライン&スペースパタンやホールパタンが解像し、垂直な側壁を持つパタンが形成できた。また、電子線描画では0.2μmが解像した。PEB前3時間以上大気中に放置しても感度・解像性に変化は認められなかった。

【0024】実施例2～18

実施例1の溶解阻害剤2, 2-ビス〔p-tertブトキシカルボニルオキシ）フェニル〕プロパンに代えて、表1の溶解阻害剤を用いて実施例1と同様の方法でレジスト

評価を行った。表1にK-r-Fエキシマレーザ露光による感度を示す。いずれの材料もK-r-Fエキシマレーザ露光では、0.3 μm ライン&スペースパタンやホールパタンが解像し、垂直な側壁を持つパタンが形成できた。また、電子線描画では0.2 μm が解像した。PEB前3*

*時間以上大気中に放置しても感度・解像性に変化は認められなかった。

【0025】

【表1】

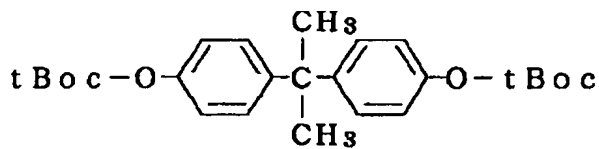
表 1

実施例 番号	溶解阻害剤 の構造	感 度 (mJ/cm^2)	実施例 番号	溶解阻害剤 の構造	感 度 (mJ/cm^2)
1	(化4)	30	10	(化13)	40
2	(化5)	25	11	(化14)	35
3	(化6)	30	12	(化15)	30
4	(化7)	35	13	(化16)	40
5	(化8)	35	14	(化17)	30
6	(化9)	40	15	(化18)	30
7	(化10)	25	16	(化19)	35
8	(化11)	40	17	(化20)	30
9	(化12)	40	18	(化21)	40

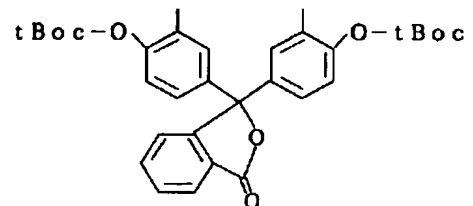
【0026】以下に、表1中の溶解阻害剤の構造式を示す。

【0027】

【化4】



30

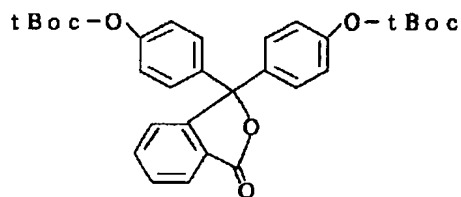


※【0030】

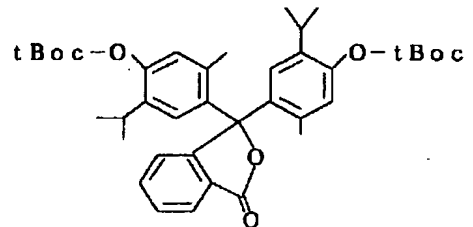
【化7】

【0028】

【化5】



40



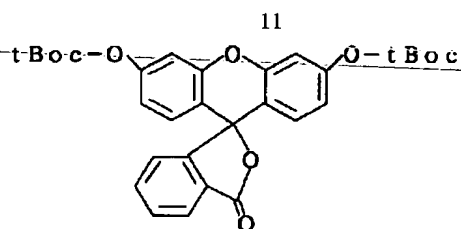
【0031】

【化8】

【0029】

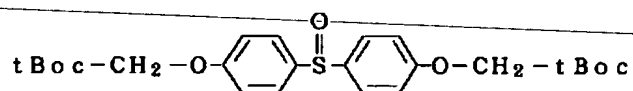
【化6】

※



【化9】

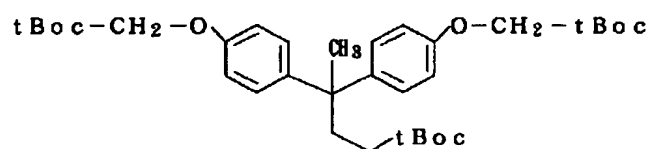
12



【0033】

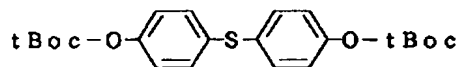
【化10】

【0032】



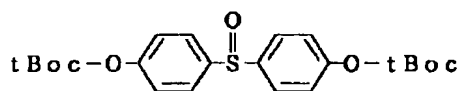
【0034】

【化11】



【0035】

【化12】

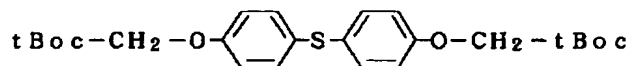


【0036】

【化13】

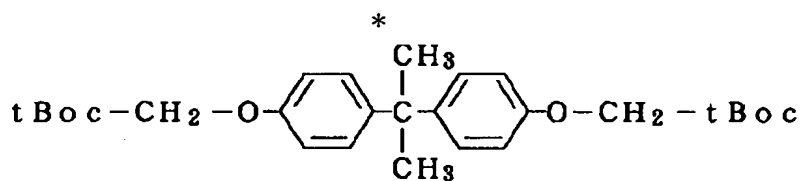
* 【0037】

【化14】



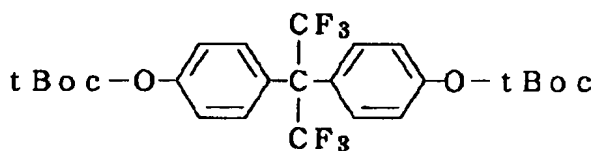
【0038】

【化15】



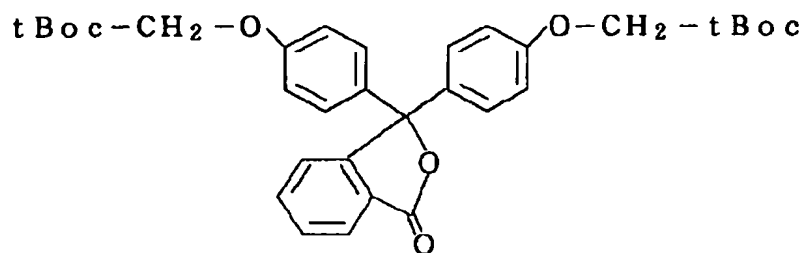
【0039】

【化16】



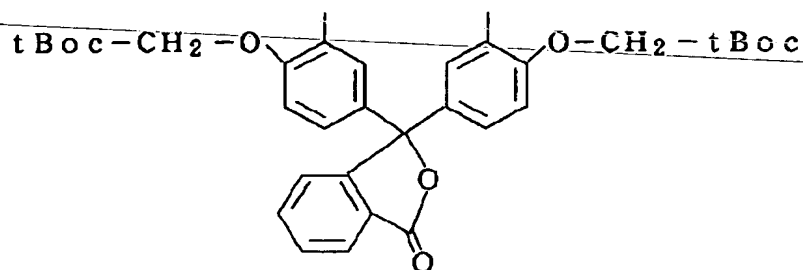
※ 【0040】

※30 【化17】



【0041】

【化18】

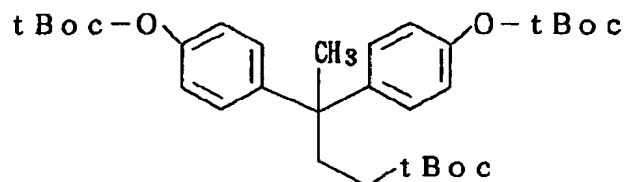


【0042】

【化19】

【0043】

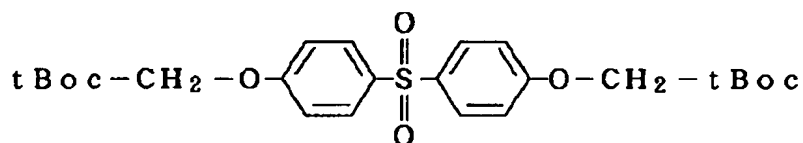
【化20】



* 【0044】

10 【化21】

*



【0045】実施例19~30

実施例1のオニウム塩ビス(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートに代えて、表2のオニウム塩を用いて実施例1と同様の方法でレジスト特性を評価した。表2にKrFエキシマレーザ露光による感度を示す。いずれの材料もKrFエキシマレーザ露光では、0.3 μmライン&スペースパターンや※30

※ホールパターンが解像し、垂直な側壁を持つパターンが形成できた。また、電子線描画では0.2 μmが解像した。PEB前3時間以上大気中に放置しても感度・解像性に変化は認められなかった。

【0046】

【表2】

表 2

実施例	オ ニ ウ ム 塩	感 度 mJ/cm ²
19	ジフェニル (p-メトキシフェニル) S ⁺ -O ₃ SCF ₃	25
20	フェニル (p-フルオロフェニル) I ⁺ -O ₃ SCF ₃	35
21	フェニル (p-メトキシフェニル) I ⁺ -O ₃ SCF ₃	25
22	ジフェニル (p-フルオロフェニル) S ⁺ -O ₃ SCF ₃	30
23	ジフェニル (p-ヒドロキシフェニル) S ⁺ -O ₃ SCF ₃	30
24	ジフェニル (p-t-ブトキシフェニル) S ⁺ -O ₃ SCF ₃	25
25	ジフェニル (p-チオフェノキシフェニル) S ⁺ -Ts	35
26	フェニル (p-フルオロフェニル) I ⁺ -Ts	40
27	フェニル (p-メトキシフェニル) I ⁺ -Ts	30
28	ジフェニル (p-フルオロフェニル) S ⁺ -Ts	35
29	ジフェニル (p-ヒドロキシフェニル) S ⁺ -Ts	35
30	ジフェニル (p-t-ブトキシフェニル) S ⁺ -Ts	35

【0047】Ts : p-トルエンスルホネート, O₃ SCF₃ : トリフルオロメタンスルホネート

【0048】実施例31~58

実施例1の窒素含有化合物N-メチロピロリドンに代えて、表3及び表4の窒素含有化合物を用いて実施例1と同様の方法でレジ特性を評価した。表3及び表4にKrFエキシマレーザ露光による感度を示す。いずれの材料*

もKrFエキシマレーザ露光では、0.3μmライン&スペースパタンやホールパタンが解像し、垂直な側壁を持つパタンが形成できた。また、電子線描画では0.2μmが解像した。PEB前3時間以上大気中に放置しても感度・解像性に変化は認められなかった。

【0049】

【表3】

表 3

実施例	窒素含有化合物	感度 (mJ/cm ²)
31	アニリン	40
32	N-メチルアニリン	35
33	N, N-ジメチルアニリン	30
34	p-トルイジン	40
35	o-トルイジン	40
36	m-トルイジン	40
37	α -ピコリン	35
38	β -ピコリン	35
39	γ -ピコリン	35
40	2, 4-ルチジン	30
41	キノリン	35
42	イソキノリン	35
43	ホルムアミド	30
44	N-メチルホルムアミド	30

【表4】

【0050】

表 4

実施例	窒 素 含 有 化 合 物	感 度 (mJ/cm ²)
45	N, N-ジメチルホルムアミド	25
46	アセトアミド	30
47	N-メチルアセトアミド	30
48	N, N-ジメチルアセトアミド	30
49	2-ピロリドン	30
50	イミダゾール	30
51	2-メチルイミダゾール	35
52	4-メチルイミダゾール	35
53	o-アミノ安息香酸	30
54	m-アミノ安息香酸	30
55	p-アミノ安息香酸	30
56	2-キノリンカルボン酸	35
57	2-アミノ-4-ニトロフェノール	35
58	2-(クロロフェニル)-4, 6-トリクロロメチル-s-トリアジン	30

【0051】実施例59～60

実施例1のポリヒドロキシシスチレンの水酸基の一部が t B o c 化された樹脂 (t B o c 化率20%) に代えて、ポリヒドロキシシスチレン (実施例59) あるいはノボラック樹脂 (実施例60) を用いて実施例1と同様の方法でレジ特性を評価した。ただし、現像はTMAH濃度1.8% (実施例59) とTMAH濃度2.1% (実施例60) で行った。K r F 露光での感度はポリヒドロキシシスチレン (実施例59) の場合40mJ/cm² であり、ノボラック樹脂 (実施例60) の場合35mJ/cm² であった。解像性は共に0.3μmライン&スペースパターンやホールパターンが解像し、垂直な側壁を持つパターンが形成できた。また、電子線描画あるいはX線露光では0.3μmが解像した。P E B 前3時間以上大気中に放置し*

*でも感度・解像性に变化は認められなかった。

【0052】

【発明の効果】本発明により得られるポジ型レジストは、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れている。しかも、レジストパタンの耐熱性が優れている。また、パターンがオーバーハング状になりにくく、寸法制御性に優れている。窒素含有化合物を含有するため、大気中の窒素含有化合物の影響を受け難くタイムディレーの問題を無視できる特徴を有する。これらより、特に電子線、X線や遠紫外線による微細加工に有用である。特にK r F エキシマレーザの露光波長での吸収が小さいため、微細でしかも基板に対し垂直なパターンを容易に形成できる特徴がある。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

H 0 1 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 松田 維人

東京都千代田区内幸町 1 丁目 1 番 6 号 日

本電信電話株式会社内